

# Annealing-induced extensive solid-state amorphization in a metallic film

Publication number: TW593704B

Publication date: 2004-06-21

Inventor: JU JIN (TW); GUO JIUN-SHIN (TW); LUO CHANG-DING (TW)

Applicant: JU JIN (TW)

Classification:

- international: C22C45/00; C22F1/00; C22C45/00; C22F1/00; (IPC1-7): C22F1/00

- European:

Application number: TW20030121265 20030804

Priority number(s): TW20030121265 20030804

Also published as:

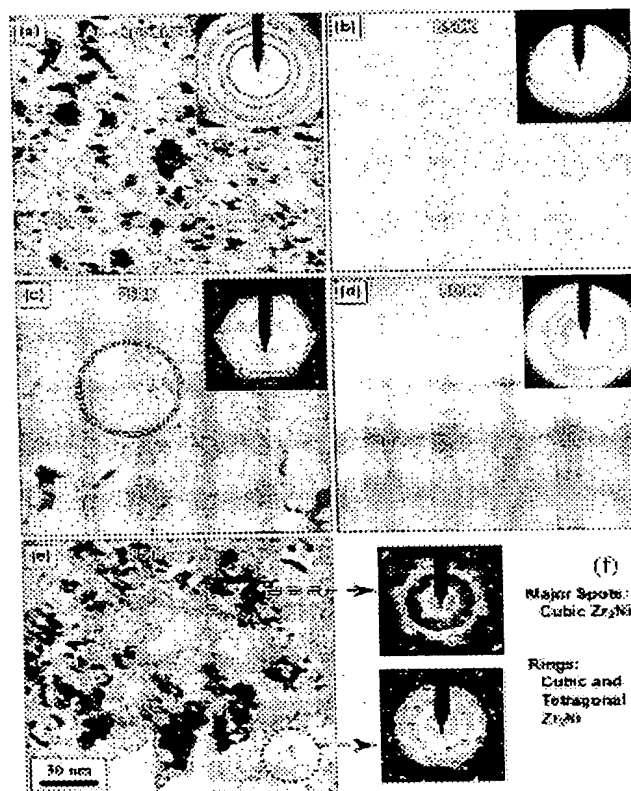


US2005028900(A)

Report a data error h

## Abstract of TW593704B

An amorphous thin film alloy based on chemical elements with high glass forming ability is disclosed. The alloy is deposited as a thin film from a source of substantially the same chemical composition. Within the deposited thin film, amorphization is induced extensively up to decades of micrometers in size during controlled annealing. Such controllable extensive amorphization throughout the thin film is useful to regulate the proportion of amorphous phase to crystalline phase, establish the structure/property relationships and thus tailor specific properties.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**公告本****發明專利說明書**

593704

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92/2/265

※申請日期：92-8-4

※IPC 分類：C27/06

**壹、發明名稱：**(中文/英文)

金屬膜中退火誘發的廣泛固態非晶相反應

Annealing-Induced Extensive Solid-State Amorphization in a Metallic Film

**貳、申請人：**(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

朱瑾

代表人：(中文/英文)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

基隆市北寧路 2 號

國 籍：(中文/英文)

中華民國

**參、發明人：**(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 朱瑾

2. 郭俊鑫

3. 駱長定

住居所地址：(中文/英文)

1. 基隆市北寧路 2 號

2. 新竹市光明新村 112 號

3. 台北縣新莊市化成路 524 巷 118 號 5 樓

國 籍：(中文/英文)

1.2.3. 中華民國

FREE

**肆、聲明事項：**

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間  
，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

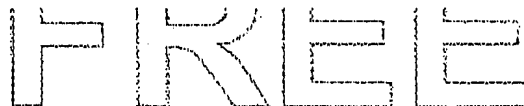
☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

FREE



### 伍、中文發明摘要：

一種以高玻璃形成能力之元素為主的非晶相合金薄膜，其係由具有實質相同之化學組成的合金來源沉積成薄膜形式，再經由受控制的退火過程，而誘發可以高達幾十微米等級之廣泛遍佈整個薄膜的部份或全部非晶相。此種可控制之整個薄膜的廣泛非晶相反應有助於調製非晶相對結晶相的比例，方便建立組成結構和薄膜性質之間的關係，進而設計出具有特定性質的薄膜。

### 陸、英文發明摘要：

An amorphous thin film alloy based on chemical elements with high glass forming ability is disclosed. The alloy is deposited as a thin film from a source of substantially the same chemical composition. Within the deposited thin film, amorphization is induced extensively up to decades of micrometers in size during controlled annealing. Such controllable extensive amorphization throughout the thin film is useful to regulate the proportion of amorphous phase to crystalline phase, establish the structure/property relationships and thus tailor specific properties.

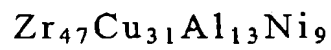
**柒、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 ( 3 ) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

**捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**



FREE

# FREE

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於非晶相的合金薄膜及其製法，尤其係關於退火誘發的非晶相合金薄膜及其製法。

### 【先前技術】

塊狀的金屬玻璃(bulk metallic glass, BMG)，或稱為塊狀的非晶相金屬(bulk amorphous metal, BAM)、塊狀的非晶相合金(bulk amorphous alloy, BAA)，乃具有獨特性質可供特殊用途的新材料。相對於以往從熔融態快速凝固而成的非晶相金屬而言，此種材料具有很高的玻璃形成能力(glass-forming ability, GFA)，已經可以低很多的冷卻速率來製成非晶相的塊狀型式，而且相對於結晶化而言的熱穩定性也比較好。舉例而言，A. L. Greer (“Metallic Glasses,” *Science*, 267, 1947 (1995))、A. Inoue (“Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys,” *Acta Mater.*, 48, 279 (2000))以及 Y. Zhang、D. Q. Zhao、M. X. Pan 和 W. H. Wang (“Glass Forming properties of Zr-based Bulk Amorphous Alloys,” *J. Non-crystal. Solids*, 315, 206 (2003))等人歸納出多種具有良好 GFA 的 BMG 系統，常見者像是鐵基、鈷基、鎳基、鈮基、鋁基、鈦基、鎂基、銅基…等的三元、四元或更多元合金。

通常除了控制冷卻速率，也可調整此類合金的元素組成，增加其玻璃轉變溫度( $T_g$ )和結晶溫度( $T_x$ )之間所謂過冷

液體區域(supercooled liquid region,  $\Delta T$ )的溫度範圍，以便於利用在此溫度範圍的超塑性。眾多的 BMG 各有著不錯的機械性質、 $\Delta T$  範圍內的加工性、抗腐蝕性、儲氫能力、軟磁性及其他特殊的光、電、化學…等性質。已經實際商業應用的範例包括用於運動器材、電極等。

它們在加熱(退火)時常常出現結晶反應，其特徵為非晶相基底中散佈著很多奈米等級大小的晶體，其已證實對結構有強化的效果。舉例來說，A. Inoue、C. Fan 和 A. Takeuchi ("High-Strength Bulk Nanocrystalline Alloys in a Zr-based System Containing Compound and Glassy Phases," *J. Non-crystal. Solids*, 250-252, 724 (1999))以及 A. L. Greer ("Partially or Fully Devitrified Alloys for Mechanical Properties," *Mat. Sci. Eng. A*, A304-306, 68 (2001))等人已發表這方面的研究成果。而不同的合成方式亦能影響此奈米等級晶體的分布方式、比例和其結晶反應的路徑。換言之，找出其組成、結構和性質之間的關係，則可透過各種適當的合成技術，來達到具有所需性質的材料以供特定的用途。

除了從液態冷卻成玻璃狀的非晶相，亦已發展出單純於固態下製成非晶相合金的技術，例如：機械合金法(mechanical alloying, MA)、固態非晶相反應(solid-state amorphization, SSA)、高壓和衝擊等技術。除了 SSA 以外，一般這些技術都需要施加相當多的機械能量。亦有人利用氫以誘導金屬生成非晶相的氫化物，再以粉末冶金的方法

式固結得到 BMG。

吾人同樣希望塊狀非晶相合金的獨特性質可以薄膜的形式來表現，即製成薄膜狀的金屬玻璃(thin film metallic glass, TFMG)，以擴大此類材料的用途。雖然同樣可以透過控制元素組成和奈米晶體的析出來改變材料的性質，但是薄膜的機械均向性、結構均質性較佳，又較少晶體缺陷，故應無塊材的尺寸效應；同時其如同塊材在 $\Delta T$ 範圍內的高流動性，亦有助形成三維結構，所以 TFMG 尤其適合諸如微機電、光學記錄媒體…等領域的用途。

雖然前述的固態技術可以成功地合成塊狀的非晶相合金，但是牽涉機械加工的方式顯然不太適合形成薄膜，而 SSA 做出薄膜狀的成果仍屬有限。舉例而言，R. B. Schwarz 和 W. L. Johnson ("Formation of an Amorphous Alloy by Solid-State Reaction of Pure Crystalline Metals," *Phys. Rev. Lett.*, 51, 415 (1983)) 首先提出在結晶金屬元素之特定多層組合中，經由退火誘發的擴散而產生 SSA。不過如同 B. X. Liu、W. S. Lai 和 Z. J. Zhang 的研究顯示 ("Solid-State Crystal-to-Amorphous Transition in Metal-Metal Multilayers and Its Thermodynamic and Atomistic Modeling," *Adv. in Physics*, 50, 367 (2001))，此種多層交互擴散造成的非晶相程度微不足道，而通常侷限於反應界面的幾個奈米厚，無法廣泛遍佈整個薄膜。

即使習用的蒸鍍和濺鍍方式亦可製出多種非晶相系統的薄膜，但由於習用蒸鍍和濺鍍的元素組成系統未必與

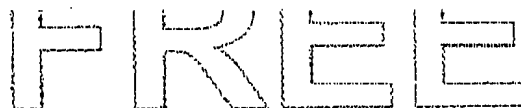
FRFF

FREE

BMG 相同，加上薄膜和塊材在製法上的根本差異，故退火引發的結晶反應有著相當的差異，性質當然也未必都一樣。例如 Y. Liu、S. Hata、K. Wada 和 A. Shimokohbe 等人 ("Thermal, Mechanical and Electrical Properties of Pd-based Thin-Film Metallic Glass," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, 5382 (2001)) 已成功地在鋁層或矽晶圓上濺鍍出非晶相的鈰基三元合金薄膜，發現此 TFMG 有著近似於相同組成之 BMG 的機械和熱性質，同時濺鍍沉積的條件會影響所得 TFMG 的性質。不過其並未揭示不同溫度下加熱引發的結晶反應、分布、性質變化等，僅以時間—溫度—轉變圖 (T.T.T. diagram) 顯示其相對於結晶化的熱穩定性不錯，以及觀察到隨著退火溫度增加到  $T_x$  時此 TFMG 的電阻率會有明顯的下降。

又例如 S. Hata、Y. Liu、T. Kato 和 A. Shimokohbe ("Three-Dimensional Micro-Forming Process of Thin Film Metallic Glass in the Supercooled Liquid Region," *Proceeding of 10<sup>th</sup> International Conference on Precision Engineering (ICPE)*, 37-41 (2001)) 他們濺鍍出非晶相的鈰基三元合金薄膜，並利用其在  $\Delta T$  之溫度範圍的超塑性做出三維的錐形彈簧。不過他們僅依據 T.T.T. 圖確定在該溫度範圍下長時間加熱亦不致結晶，亦未揭示對於不同溫度下加熱引發的結晶反應、分布、性質變化。

從以上習知的技術來看，此類材料尚無法在做成薄膜形式的同時有效地預期及控制其結構和性質，例如達到廣



【發明內容】

就本發明某一方面而言，乃提供一種以高 GFA 之元素為主的非晶相合金薄膜，其係由具有實質相同之化學組成的合金來源沉積成薄膜形式，再經由受控制的退火過程，而於薄膜中形成廣泛分布的部份或全部非晶相。所謂的高 GFA 的主要元素係選自鐵、鈷、鎳、鈮、鋳、鈦、鎂、釧系元素…等。此外，合金包括至少二種不同於前者的次要元素，例如鋁、鋳、銅、錫、鋅、鈮、鈦、鐵、鈷、鎳、鈹、鉍、鎵、鍺、銻、鉛、釧系元素、VI~VIII 族過渡金屬、磷、硼、碳、矽…等金屬和非金屬元素，以配合形成非晶相。根據本發明某一具體態樣，高 GFA 的主要元素是鋳。在此具體態樣中，高 GFA 的次要元素最好包括銅、鋁和鎳。

就本發明另一方面而言，乃提供一種製造上述非晶相合金薄膜的方法，其包括以下步驟：使用所欲化學組成的合金做為材料來源、將此合金沉積於基板而形成薄膜、將此薄膜加以退火而於薄膜中形成廣泛分布的部份或全部非晶相。根據本發明某一具體態樣，所謂的沉積是採用物理氣相沉積(physical vapor deposition, PVD)。根據本發明又

# FREE

本發明藉由對以高 GFA 之元素為主之組成的沉積薄膜施以一定的退火程序，而成功地誘發可以高達幾十微米等級之廣泛遍佈整個薄膜的部份或全部非晶相。此種可控制之整個薄膜的廣泛非晶相反應有助於調製非晶相對結晶相的比例，方便建立組成結構和薄膜性質之間的關係，進而設計出具有特定機械、電、光…等性質的薄膜。

從以下本發明之各種具體態樣的敘述，並配合所附圖式，將更能了解本發明前述的目的、特色和優點。

就本發明某一方面而言，乃提供一種以高 GFA 之元素為主的非晶相合金薄膜，其係由具有實質相同之化學組成的合金來源沉積成薄膜形式，再經由受控制的退火過程，而於薄膜中形成廣泛分布的部份或全部非晶相。

概括而言，常見的 BMG 元素系統皆可適用於本發明。如同熟於此技藝者所理解的，常見之高 GFA 的主要元素包括鐵、鈷、鎳、鈮、鋳、鈦、鎂、釧系元素...等。除了主要的高 GFA 元素以外，合金組成中仍存在至少二種不同於前者的次要元素，例如鋁、鋳、銅、錫、鋅、鈮、鈦、鐵、鈷、鎳、鈮、鉍、鎳、鎳、鉻、鉬、鈳、鈳系元素、VI~VIII 族過渡金屬、磷、硼、碳、矽...等金屬和非金屬元素，以配合形成非晶相，而構成三元、四元或更多元合金。對於熟於此技藝者而言，上述各種化學元素的選擇和

比例係顯而易知的。故實際上可依所需來決定，而不限於所列。

根據本發明某一具體態樣，高 GFA 的主要元素是鋇。在此具體態樣中，高 GFA 的次要元素最好包括銅、鋁和鎳。如以鋇銅鋁鎳四元合金為例，鋇的原子百分比可以為 40~60%，銅的原子百分比可以為 15~35%，鋁的原子百分比可以為 5~20%，鎳的原子百分比可以為 0~15%。

根據本發明某一具體態樣，薄膜中可以形成廣泛分布的部分非晶相，亦即廣泛分布的奈米等級晶相 / 非晶相兩者。根據本發明的另一具體態樣，薄膜中亦可以形成廣泛分布的全部非晶相。

舉例而言，非晶相合金薄膜的厚度為約  $0.2\mu\text{m}$  到約  $50\mu\text{m}$ 。在一較佳的具體態樣中，非晶相合金薄膜的厚度為約  $5\mu\text{m}$  到約  $10\mu\text{m}$ 。

就本發明另一方面而言，乃提供一種製造上述非晶相合金薄膜的方法，其包括以下步驟：使用所欲化學組成的合金做為材料來源、將此合金沉積於基板而形成薄膜、將此薄膜加以退火而於薄膜中形成廣泛分布的部份或全部非晶相。

關於沉積方面，首先製備適當的來源。舉例而言，藉由真空電弧熔鑄出具有所欲化學組成的合金鑄錠，再經過加工、熱處理成為最終的形式。選擇適當的基板以供沉積物附著，例如良好清潔的玻璃、矽和其他不同材質的基板，此視薄膜種類和所需用途而定。沉積的方式有許多選擇

，較佳為物理氣相沉積(PVD)，例如蒸鍍、濺鍍、陰極電弧…等。以濺鍍為例，常用的濺鍍系統為 DC 或 RF 磁控濺鍍系統。舉例來說，濺鍍期間的工作壓力可以維持在  $3 \times 10^{-3}$  torr，鍍膜功率可以設定在 100W，通以適量的氬氣以引發濺鍍。對於熟於此技藝者而言，上述各種沉積的條件係顯而易知的。故實際上可依所需來決定，而不限於所列。

接著將此薄膜在適當條件下加以退火，而於整個薄膜中引發所要之廣泛分布的部份或全部非晶相。由於非晶相薄膜的結晶行為會受到退火條件的影響，故可事先使用例如掃描熱差儀(differential scanning calorimeter, DSC)來記錄不同組成之薄膜樣品在加熱過程中的吸、放熱現象，判斷 $\Delta T$ 的溫度範圍，對應於薄膜可能的結構變化，以此決定適當的退火條件。利用 DSC 的分析結果亦為熟於此技藝者所熟知的。

退火步驟可以於任何可調整諸如加熱速率、溫度…等參數的退火爐中進行。根據本發明某一具體態樣，薄膜是於 RTA 系統中加以退火，例如可使用 MILA-3000 的 RTA 爐來進行。為了避免退火時受到污染，通常退火系統乃先抽真空至  $10^{-3}$  torr 左右的範圍，然後再以純的氬氣(例如 99.9995%的純度)清洩幾次，以使殘留的反應性氣體(例如氧)降到最小的程度。最後待退火的薄膜就留在純的氬氣氛中。

退火的加熱速率可以為每分鐘約 5K 到約 200K。在一

FREE

較佳的具體態樣中，退火的加熱速率為每分鐘約 40K。退火的溫度最好在 $\Delta T$ 的溫度範圍，以利控制非晶相的反應速率，亦可體會此溫度範圍會隨著所用的合金元素組成而變化。舉例而言，退火的溫度範圍可以在約 400K 到約 1200K。在一較佳的具體態樣中，退火的溫度可以在約 550 到約 950K。退火溫度的維持時間可以為約 10 秒到約 3600 秒。在一較佳的具體態樣中，退火溫度的維持時間約 60 秒。退火的冷卻速率可以為每分鐘約 5K 到約 200K。在一較佳的具體態樣中，退火的冷卻速率可以為每分鐘約 20K 到約 40K。

關於本發明之非晶相合金薄膜所進行的各項分析，茲分別介紹如下：

1. 薄膜的化學元素組成乃使用微分析之電子探針 (electron probe for microanalysis, EPMA) 來測量，此組成分析係於薄膜表面的許多不同點上進行。

2. 使用 DSC 來記錄薄膜在加熱過程中的吸、放熱現象，以找出結構上的變化。為了避免影響 DSC 的測量結果，薄膜係在不使用任何化學溶液下從基板整個剝離，才做為 DSC 的樣品。樣品乃置於氬氣氛中，DSC 的加熱速率為每分鐘 40K。

3. 薄膜機械性質方面的評估以 Knoop 超微硬度做為代表。為了消除由於基板所造成的誤差，其壓痕係以每秒 40 $\mu\text{m}$  的速率施加 25g 的荷重、維持 15 秒所產生，以此估算出 Knoop 超微硬度值。

# FREE

4. 薄膜電性質方面的評估以片電阻率做為代表，此係於室溫下採用四點探針法來測量。

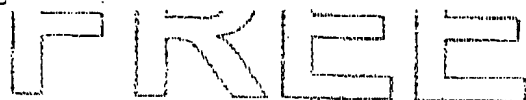
5. 薄膜光性質方面的評估以折射率( $n$ )做為代表，乃選取波長在 450 到 900nm 之間的光線來測量薄膜對於個別波長的折射率大小。

6. 薄膜的晶體結構係以穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy, TEM)來觀察。首先以打薄機(dimpler)將包含薄膜的基板加以薄化，而製備出廣面的 TEM 樣品碟片，然後再以離子研磨機(ion miller)做最後的穿孔。TEM 乃以 200 至 300 keV 的電子束來進行樣品的顯微結構觀察。

以下針對本發明的較佳實施例，以鋳銅鋁鎳四元合金為例，說明本發明之非晶相合金薄膜的各項分析結果：

1. EPMA 測量的結果顯示，薄膜的化學元素組成可以化學式  $Zr_{47}Cu_{31}Al_{13}Ni_9$  來表示。同時發現此組成的擾動變化非常小，大約只有 1%，顯示濺鍍沉積的組成均勻度很高。

2. 圖 1(a)顯示根據本發明實施例的薄膜在 DSC 之不同掃描溫度下的吸、放熱情形。隨著溫度升高，剛沉積的薄膜在 758.3K 和 797.2K 分別出現斜率改變和放熱現象，顯示其經歷玻璃轉變和結晶化，故可依此決定其  $T_g$  和  $T_x$ ，而過冷液體區域( $\Delta T$ )大約為 39K。一般來說，TFMG 的  $\Delta T$  要比 BMG 來得小。當然，不同的化學元素組成和製備方法同樣會影響  $\Delta T$  的大小。



3.根據本發明實施例的薄膜在不同退火溫度處理後的 Knoop 超微硬度變化則如圖 1(b)所示。在較低的溫度下退火，則使剛沉積之薄膜中的殘留應力得以釋放，因此硬度會略微下降，此現象與一般薄膜的情形類似。隨著退火溫度上升接近  $T_g$ ，硬度也逐漸增加(例如 750K 時大約為 HK670)；此種有利的強化效果係由於形成奈米晶相 / 非晶相複合物結構(或稱為奈米相複合物)，如之前所述某些 BMG 系統所觀察到的。當退火溫度位於  $\Delta T$  的溫度範圍內，硬度會稍微下降(例如 800K 時大約為 HK630)，顯示其結構應有所變化。而當退火溫度上升超過  $T_x$ ，由於發生廣泛的結晶，硬度會顯著增加(例如在 900K 有最大值，大約比剛沉積的硬度值高出 60%)；不過隨著溫度再上升，由於晶體成長變大的緣故，硬度則又下降。整體觀之，除了在  $\Delta T$  區域以外，薄膜硬度大致上隨著退火溫度上升而增加。此一趨勢與其他系統之大部分濺鍍薄膜的趨勢正好相反，可視為經過退火而具有奈米相複合物結構之 TFMG 的一項特色。

4.圖 1(c)顯示根據本發明實施例的薄膜在不同退火溫度處理後的電阻率變化。在低於  $T_g$  的溫度下退火，則使剛沉積之薄膜中的殘留應力得以釋放、長出奈米晶相、濺鍍結構重整，因此電阻率呈現下降趨勢(例如 750K 時已降低到大約  $46\mu\Omega\text{-cm}$ )，此現象同樣與一般薄膜的情形類似。當退火溫度位於  $\Delta T$  的溫度範圍內，電阻率突然升高(例如 800K 時大約為  $65\mu\Omega\text{-cm}$ ，增加約 40%)，再次顯示其結構

應有所變化。而當退火溫度繼續增加超過  $T_x$ ，由於發生結晶、晶體成長，電阻率又掉下來。整體觀之，除了在  $\Delta T$  區域有急遽增加以外，薄膜的電阻率大致上隨著退火溫度上升而下降。

5. 一般而言，物質的折射率除了會隨著溫度、測量的光波長而變化以外，當其元素組成不變而結構改變時，折射率也會有所變化。根據本發明實施例的薄膜在不同退火溫度處理後對不同波長光線之折射率的變化則如圖 2 所示。在低於  $T_g$  的溫度下退火(例如低於 750K)，薄膜的折射率對於所有選定波長的光線皆呈現下降趨勢；此現象顯然與形成奈米相複合物有關。當退火溫度位於  $\Delta T$  的溫度範圍內(例如 750 至 800K)，折射率會略為上升(增加大約 0.2)，再次顯示其結構應有所變化。而當退火溫度增加超過  $T_x$ (例如高於 800K)，由於開始發生結晶化，折射率又下降(例如在 825K 有最小值)；但隨著溫度再上升，晶體成長愈發顯著，折射率又轉而上升，不過上升的幅度顯然和波長大小成反比(例如薄膜對於短波長光線的折射率甚至可回升至相當於剛沉積薄膜的折射率，但是薄膜對於長波長光線的折射率回升較不明顯)。整體觀之，除了在  $\Delta T$  區域以外，薄膜的折射率大致上隨著退火溫度上升而下降；但是在超過  $T_x$  下退火後的情形則因折射光波長而異。

6. 前述幾項薄膜性質隨著退火溫度的變化，進一步藉由其晶相和微結構的觀察來加以探討。圖 3 顯示根據本發明實施例的薄膜在不同退火溫度處理後以 TEM 觀察到的

顯微結構，其對應的 TEM 繞射圖案則如圖 4 所示。如圖 3(a)、4(a)的結果可知，剛沉積之薄膜的主要結構為奈米晶相，而非晶相則是次要的；此種奈米晶粒大小在 10 至 30nm 的範圍，因此其繞射圖案呈點狀環，其晶體構造為正方晶系  $\text{Zr}_2\text{Ni}$ (JCPDS 38-1170)或者立方晶系  $\text{Zr}_2\text{Ni}$ (JCPDS 41-0898)。而在 650K 退火後，由於應力釋放和濺鍍結構重整有助於非晶相反應和更精細的結晶，故發展出包含均勻分布著奈米晶相的玻璃(非晶相)基底，如圖 3(b)所示；產生的奈米結晶大小在 10 至 20nm 的範圍，亦可由圖 4(b)所示之良好界定的連續環繞射圖案證實此種奈米結晶要比剛沉積者更為精細。當退火溫度升高至 750K 時(差不多是玻璃轉變的開始)，這些細微的結晶相已有所聚集和成長，形成如圖 3(c)所見之嵌埋於非晶相基底的結晶網路；圖 4(c)出現更多結晶點亦顯示這些結晶相的結晶程度更為良好。當退火溫度位於  $\Delta T$  的溫度範圍內(例如 800K)，則產生完全非晶相的結構，如圖 3(d)所示；圖 4(d)的繞射圖案為典型玻璃之寬廣發散的繞射環亦證實此結構，因此解釋了前述幾項薄膜性質在  $\Delta T$  內退火的獨特變化。而當退火溫度上升超過  $T_x$  (例如在 850K)，由於玻璃狀態轉變為結晶狀態，結晶相在分布和尺寸上已有所增加，如圖 3(e)所示；由圖 4(e)所示的點狀環繞射圖案可知玻璃基底的結晶性亦有所改進。而在遠高於  $T_x$  的 950K 退火後，則發展出由大的結晶相均勻分布於奈米晶相基底的均質結構，如圖 3(f)、4(f)所示；大的結晶結構與 850K 退火的結晶結構相同；相

FREE



較之下，此時晶體已過度成長，因此使薄膜的硬度和電阻率變差。

本發明方法誘發薄膜發生廣泛之固態非晶相反應 (SSA) 的機制或可簡單解釋如下。以熱力學的觀點來看，因薄膜具有高的 GFA，故非晶相具有較低的自由能，而剛沉積的薄膜較非晶相不穩定，所以升溫時會先形成非晶相，再進而形成穩定的結晶相。就動力學而言，退火期間薄膜的非晶相反應和結晶反應，可能主要由退火所供應的熱能以及奈米晶體 / 玻璃界面的界面能所決定。低溫下以界面能為主控因素，決定奈米晶體的大小和分布；高溫時熱能就變成主控因素，有利於廣泛的非晶相反應；但溫度高於  $T_x$  時，整個介穩的玻璃狀態傾向轉變為穩定的結晶狀態，因而已不再屬於 SSA 所討論的溫度範圍。

由以上可知，本發明藉由對以高 GFA 之元素為主之組成的沉積薄膜在適當條件下退火，而可以在整個薄膜中形成廣泛分布的部份或全部非晶相。此種可控制之整個薄膜的廣泛非晶相反應有助於調製非晶相和奈米晶相的分布和比例，方便建立此種奈米相複合物和其性質之間的關係，進而設計出具有特定機械、電、光…等性質的薄膜。

雖然已經參考上述實施例而特別描述本發明，但是熟於此技藝者將可體會到：在不偏離本發明的精神下，可以在型式和細節上做出多種變化，而這些變化亦當包含於所附的申請專利範圍中。

【圖式簡單說明】

FREE

圖 1 為根據本發明實施例的薄膜之 DSC、微硬度和電阻率隨著溫度的變化，其中：(a)為剛沉積的薄膜以每分鐘  $40^{\circ}\text{C}$  的加熱速率進行 DSC 的吸、放熱圖形；(b)為薄膜以退火溫度為函數的 Knoop 超微硬度變化圖形；以及(c)為薄膜以退火溫度為函數的電阻率變化圖形。另外以虛線標示出過冷液體區域的大致位置，以便於目視比較(a)、(b)和(c)的結果。

圖 2 為根據本發明實施例的薄膜在不同退火溫度處理後對不同波長光線之折射率的變化，其中：(a)為 450nm；(b)為 500nm；(c)為 550nm；(d)為 600nm；(e)為 650nm；(f)為 700nm；(g)為 750nm；(h)為 800nm；(i)為 850nm；以及(j)為 900nm 的結果。

圖 3 為根據本發明實施例的薄膜在不同退火溫度處理後的 TEM 顯微照片，其中：(a)為剛沉積的狀況；(b)為 650K；(c)為 750K；(d)為 800K；(e)為 850K；以及(f)為 950K 下退火後的狀況。圖 3(c)中圈起的區域表示得到圖 4(c)所示繞射圖案的位置。

圖 4 為根據本發明實施例的薄膜在不同退火溫度處理後的 TEM 繞射圖案，其中：(a)為剛沉積的狀況；(b)為 650K；(c)為 750K；(d)為 800K；(e)為 850K；以及(f)為 950K 下退火後的狀況。

修正  
補充  
B-3, 200

## 拾、申請專利範圍：

1.一種以高玻璃形成能力(GFA)之元素為主的非晶相合金薄膜，其係由具有實質相同之化學組成的合金來源沉積成薄膜形式，再經由受控制的退火過程，而於薄膜中形成廣泛分布的部份或全部非晶相，其中高 GFA 的主要元素包括銨，並且次要元素包括鋁、銅、鎳，以配合形成非晶相。

2.如申請專利範圍第 1 項的非晶相合金薄膜，其中廣泛分布的部份非晶相係指廣泛分布的奈米等級晶相 / 非晶相兩者。

3.如申請專利範圍第 1 項的非晶相合金薄膜，其中銨的原子百分比為 40~60%，銅的原子百分比為 15~35%，鋁的原子百分比為 5~20%，鎳的原子百分比為 0~15%。

4.如申請專利範圍第 3 項的非晶相合金薄膜，其中銨、銅、鋁、鎳的原子百分比分別為 47%、31%、13%、9%。

5.如申請專利範圍第 1 項的非晶相合金薄膜，其厚度為 5 $\mu$ m 到 10 $\mu$ m。

6.一種製造如申請專利範圍第 1 到 5 項中任一項之非晶相合金薄膜的方法，該方法包括以下步驟：

使用所欲化學組成的合金做為材料來源；

將此合金沉積於基板而形成薄膜；以及

將此薄膜加以退火，而於薄膜中形成廣泛分布的部份或全部非晶相。

FRF<sub>20</sub>F

7.如申請專利範圍第 6 項的方法，其中沉積步驟是採用物理氣相沉積(PVD)。

8.如申請專利範圍第 7 項的方法，其中物理氣相沉積是採用 DC 或 RF 磁控濺鍍。

9.如申請專利範圍第 6 項的方法，其中退火步驟是採用快速熱退火(RTA)。

10.如申請專利範圍第 6 項的方法，其中退火步驟係於純的氬氣氛中進行。

11.如申請專利範圍第 6 項的方法，其中退火步驟的加熱速率為每分鐘 40K。

12.如申請專利範圍第 6 項的方法，其中退火步驟的退火溫度是在非晶相合金薄膜之過冷液體區域的溫度範圍。

13.如申請專利範圍第 12 項的方法，其中退火溫度在 550 到 950K。

14.如申請專利範圍第 6 項的方法，其中退火步驟的退火溫度維持時間為 60 秒。

15.如申請專利範圍第 6 項的方法，其中退火步驟的冷卻速率為每分鐘 20K 到 40K。

## 拾壹、圖式：

如次頁

FRFF

FREE

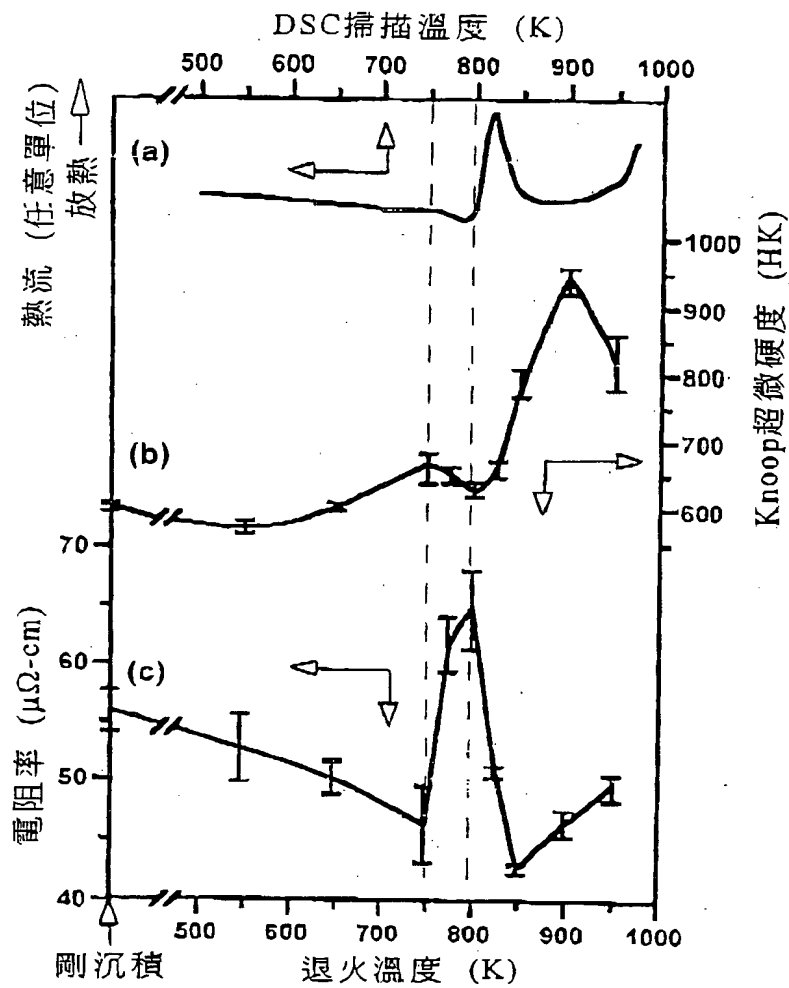
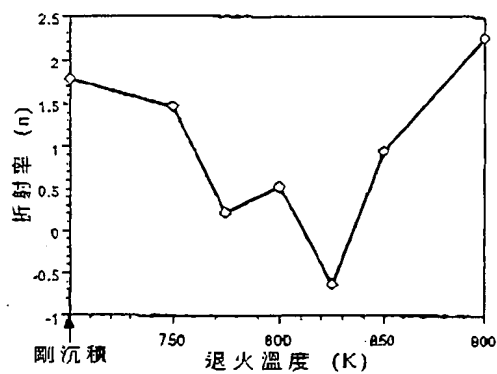
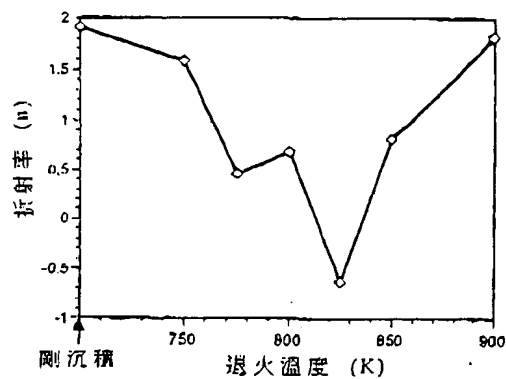
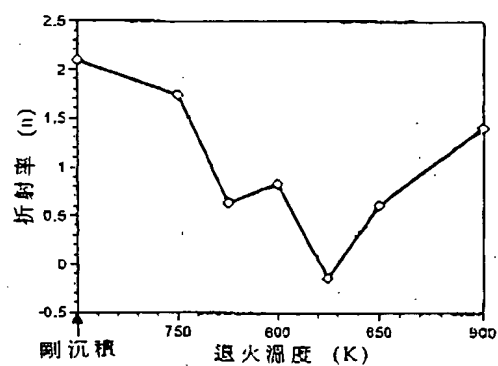
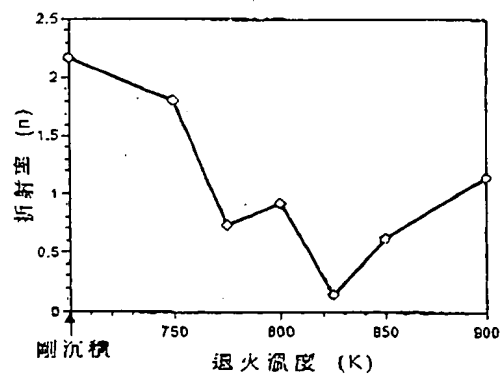
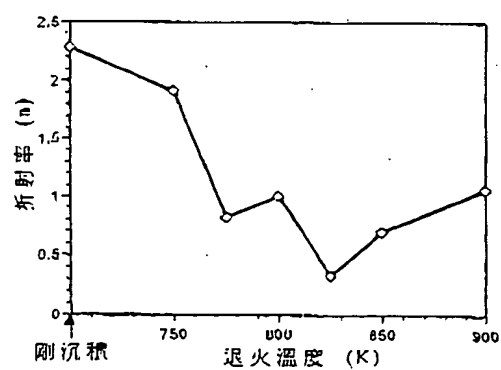


圖 1

FREE

(a)  $\lambda = 450 \text{ nm}$ (b)  $\lambda = 500 \text{ nm}$ (c)  $\lambda = 550 \text{ nm}$ (d)  $\lambda = 600 \text{ nm}$ (e)  $\lambda = 650 \text{ nm}$

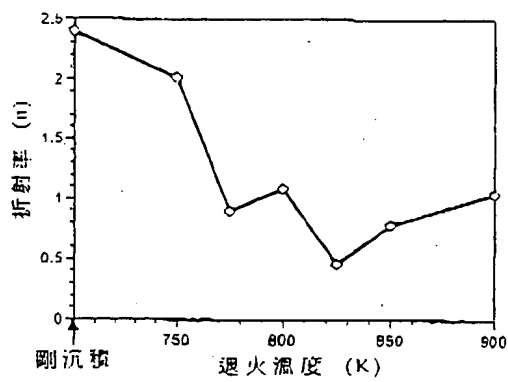
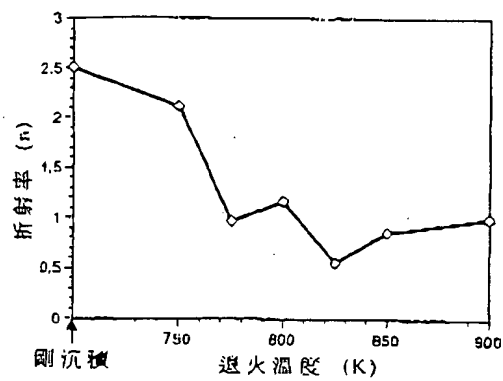
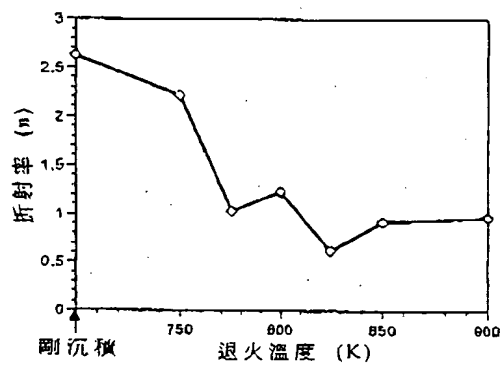
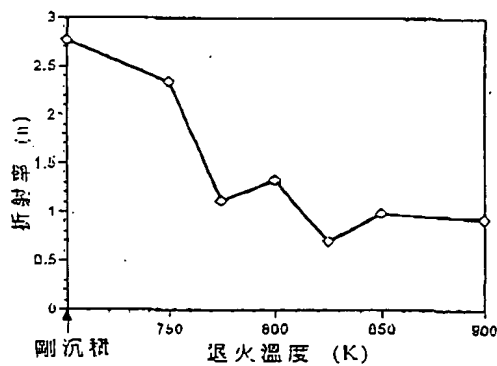
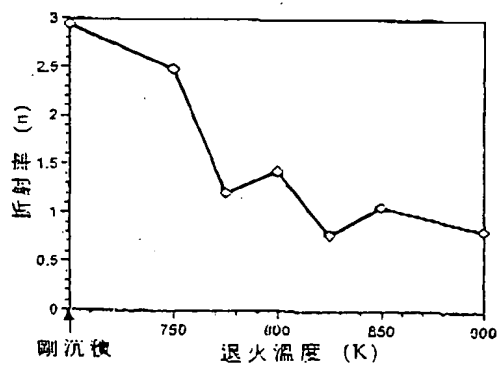
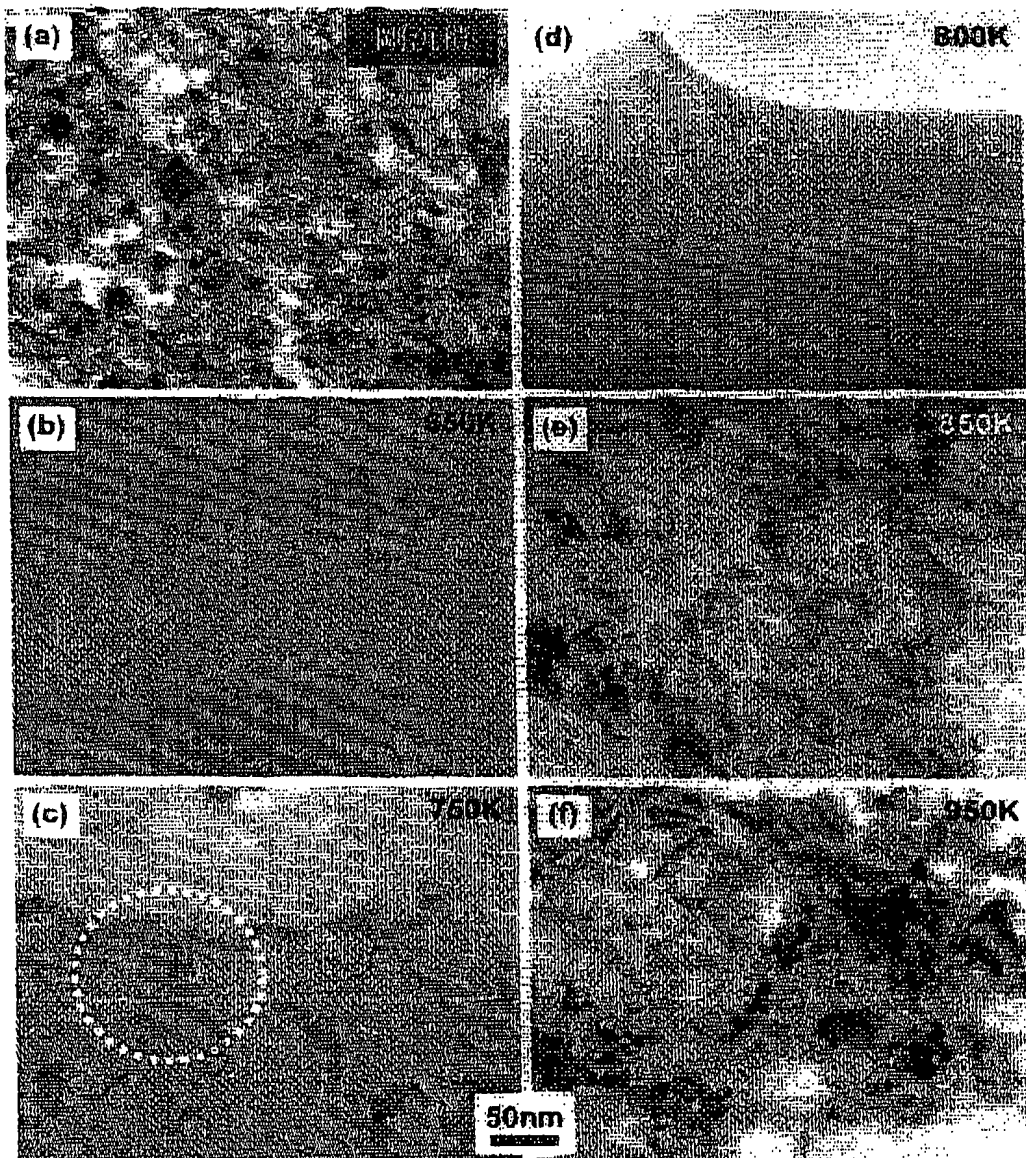
(f)  $\lambda = 700 \text{ nm}$ (g)  $\lambda = 750 \text{ nm}$ (h)  $\lambda = 800 \text{ nm}$ (i)  $\lambda = 850 \text{ nm}$ (j)  $\lambda = 900 \text{ nm}$ 

圖 2 (續)

FREE

593704

FREE



593704

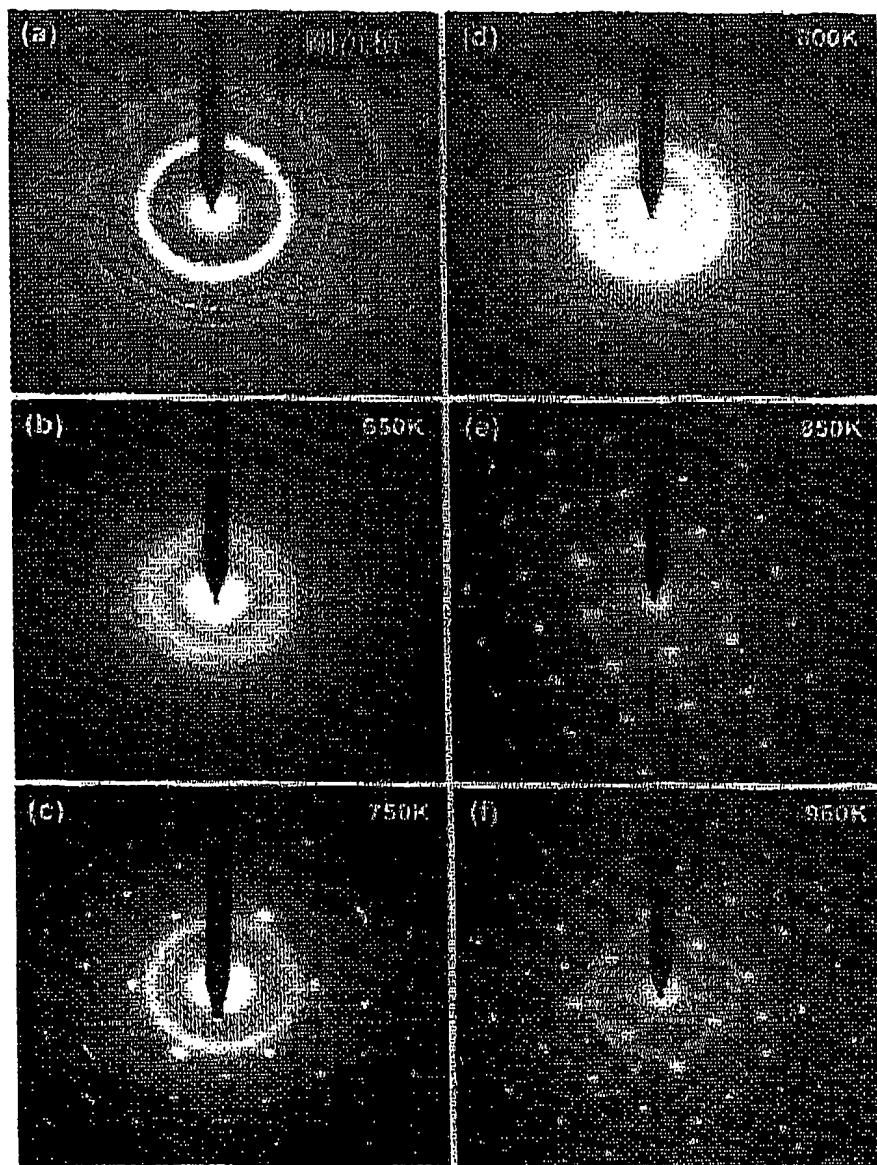


圖 4

FREE